

# Über Chelat-bildende Derivate substituierter Picolinsäuren

---

## Verkürzte Fassung der INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der  
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Basel

von

MARC HÄRING

aus Arisdorf (Baselland)

BASEL  
Buchdruckerei Birkhäuser AG.  
1955



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

# Über Chelat-bildende Derivate substituierter Picolinsäuren

---

## Verkürzte Fassung der INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der  
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Basel

von

MARC HÄRING  
aus Arisdorf (Baselland)

BASEL  
Buchdruckerei Birkhäuser AG.  
1955

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Erlenmeyer und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 7. Dezember 1954.

Prof. Dr. E. Baldinger  
Dekan.

Herrn *Marc Häring* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 7. Dezember 1954 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 7. Dezember 1954 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„Über Chelat-bildende Derivate substituierter Picolinsäuren“

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Anorgan.-Chem. Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



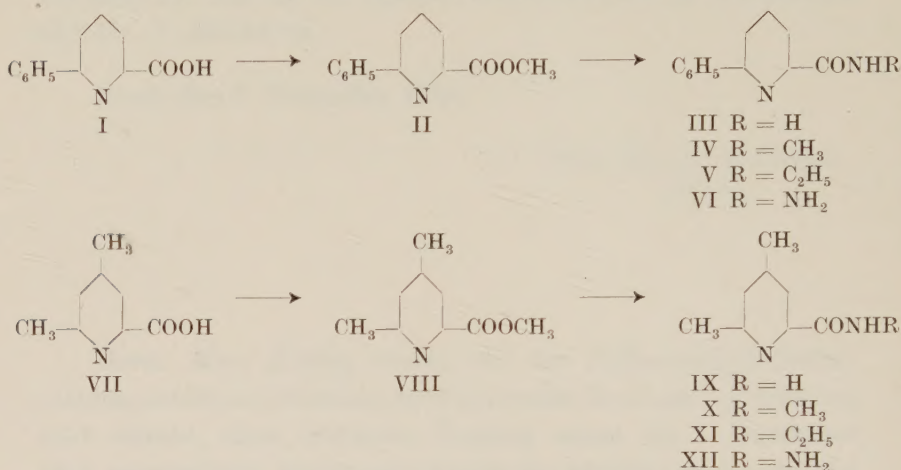
Im folgenden beschreiben wir Darstellung und Eigenschaften der Amide, Hydrazide sowie substituierter Amide der 6-Phenyl-, 4,6-Dimethyl- und 5-Methyl-picolinsäure, Verbindungen, von denen auf Grund der Formel die Fähigkeit zur komplexen Bindung von Metallionen anzunehmen ist.

6-Phenyl-picolinsäure (I)<sup>1)</sup> wurde durch Oxydation von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin mit Kaliumpermanganat dargestellt und mit Diazomethan in den noch nicht beschriebenen Methylester II übergeführt.

---

<sup>1)</sup> Vgl. *M. Scholtz*, B. **28**, 1726 (1895).

Durch Umsatz mit wässerigem Ammoniak erhielt man aus diesem das Säureamid III, mit Methylamin- bzw. Äthylaminlösung das Methylamid IV und das Äthylamid V. Schliesslich ergab die Reaktion des Esters mit Hydrazinhydrat das entsprechende Säurehydrazid VI.



4,6-Dimethyl-picolinsäure (VII)<sup>1)</sup> stellten wir ausgehend von 2,4,6-Collidin über 2-Styryl-4,6-dimethylpyridin<sup>2)</sup> dar und führten sie entsprechend in Methylester, Amid, Methylamid, Äthylamid und Hydrazid (VIII–XII) über.

Die Darstellung der 5-Methyl-picolinsäure (XVIII) wurde kürzlich von *N. H. Cantwell & E. V. Brown*<sup>3)</sup> ohne nähere experimentelle Angaben beschrieben.

Diese Autoren stellten aus  $\beta$ -Picolin durch Aminierung 2-Amino-3-methyl- und 2-Amino-5-methyl-pyridin dar. Durch Ersatz der Aminogruppe in diesen Verbindungen durch Brom, Überführung der Brom-picoline in die Cyanverbindungen und Verseifung der letzteren erhielten sie die 3-Methyl-picolinsäure vom Smp. 109° und die 5-Methyl-picolinsäure vom Smp. 153°.

Wir kondensierten zur Darstellung von XVIII ein im Handel erhältliches<sup>4)</sup> Gemisch von 2,4- und 2,5-Lutidin (XIII) mit Benzaldehyd unter Zusatz von Essigsäureanhydrid. Da am Pyridinkern nur  $\alpha$ - und  $\gamma$ -ständige Methylgruppen mit Aldehyden kondensierbar sind, nicht aber  $\beta$ -ständige, erhielten wir erwartungsgemäss bei dieser Kondensation das bekannte 2,4-Distyrylpyridin (XV)<sup>5)</sup> – die Bildung von 2-Styryl-4-methyl-pyridin<sup>2)</sup> liess sich bei genügender Reaktionsdauer verhindern – und das noch nicht beschriebene 2-Styryl-5-methylpyridin

<sup>1)</sup> Vgl. *H. Kondo & T. Takahashi*, J. Pharm. Soc. Japan **1922**, Nr. 487; C. **1923**, I, 167; *T. Takahashi*, J. Pharm. Soc. Japan **49**, 168 (1929); C. **1930**, I, 1308.

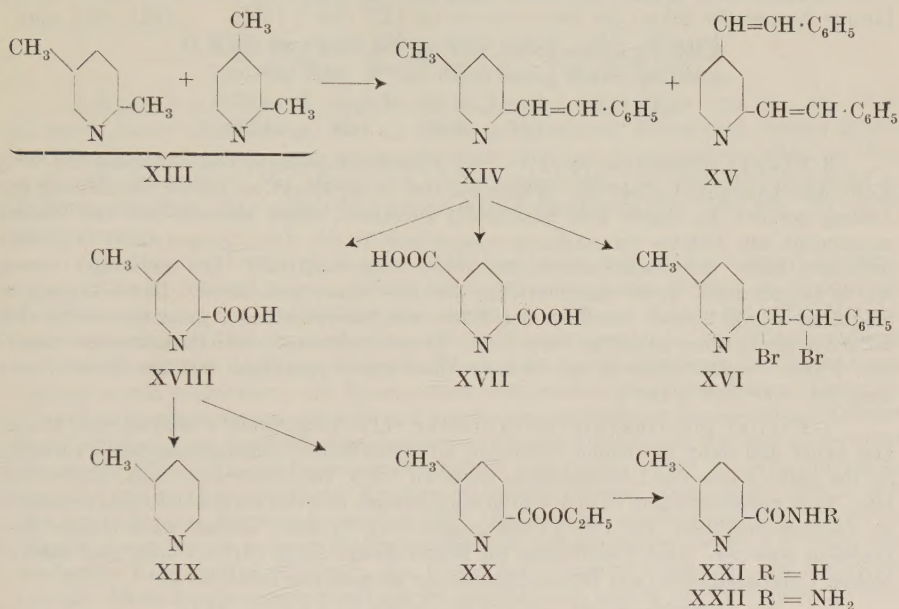
<sup>2)</sup> Vgl. *H. Dubke*, B. **27**, 79 (1894); *W. Königs & A. v. Bentheim*, B. **38**, 3907 (1905).

<sup>3)</sup> Am. Soc. **74**, 5967 (1952).

<sup>4)</sup> *The British Drug Houses Ltd.*

<sup>5)</sup> *F. Bachér*, B. **21**, 3071 (1888); *G. R. Clemon & W. M. Gourlay*, Soc. **1938**, 478.

(XIV), die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeitseigenschaften leicht voneinander trennen liessen. Das 2-Styryl-5-methyl-pyridin wurde durch sein Pikrat, Jodmethylat und seine  $\text{HgCl}_2$ -Verbindung charakterisiert; mit Brom erhielten wir das entsprechende Dibromid XVI. Dass es sich bei XIV um die 2,5-Verbindung handelt, wurde durch Oxydation zur Isocinchomeronsäure (XVII) bewiesen, deren Dimethylester und Diamid sich wesentlich von den entsprechenden Derivaten der isomeren Pyridin-2,4-dicarbonsäure unterscheiden.



Oxydation von XIV mit Kaliumpermanganat in Aceton in der Kälte führte zur 5-Methyl-picolinsäure (XVIII), die, über das Kupfersalz gereinigt, den Smp.  $163-164^\circ$  zeigte. Beim Erhitzen über den Smp. decarboxylierte die Säure stürmisch zu  $\beta$ -Picolin (XIX).

Mit Alkohol und konz. Schwefelsäure erhielten wir aus der 5-Methyl-picolinsäure deren Äthylester XX, aus diesem mit konz. Ammoniak das Säureamid XXI und mit Hydrazinhydrat das Hydrazid XXII.

Über die biologische Wirkung der beschriebenen Verbindungen soll später berichtet werden.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Cinnamylidenaceton-oxim<sup>2)</sup>, Cinnamylidenaceton vom Smp.  $61^\circ$ , dargestellt nach L. Diehl & A. Einhorn<sup>3)</sup> aus Zimtaldehyd und Aceton, wurde, in Alkohol gelöst, bei Siedetemperatur mit der heissen alkoholischen Lösung einer äquivalenten Menge Hydroxylaminhydrochlorid versetzt. Es bildete sich sofort ein schwach grünlicher Niederschlag. Nach Umkristallisieren aus Alkohol Smp.  $140-142^\circ$ .

<sup>1)</sup> Alle Smp. und Sdp. sind korrigiert.

<sup>2)</sup> Vgl. M. Scholtz, B. 28, 1726 (1895).

<sup>3)</sup> B. 18, 2320 (1885).

2-Methyl-6-phenyl-pyridin<sup>1)</sup>. 30 g Cinnamylidenaceton-oxim wurden in ein Verbrennungsrohr eingefüllt; dieses wurde mit der Öffnung schräg nach unten in einen Verbrennungssofen gestellt und mit einem Auffangkolben mit Rückflusskühler versehen. Zunächst wurde der untere, leere Teil des Rohres auf beginnende Rotglut gebracht. Dann wurde mit Erhitzen gegen den oberen Teil des Rohres begonnen. Es wurde jeweils nur wenig Substanz zum Schmelzen gebracht und dann das Abklingen der ziemlich heftigen Reaktion abgewartet. In der Vorlage sammelte sich ein dunkelbraunes Öl und wenig Wasser an. Aus dem Öl wurden die Basen mit Dampf abdestilliert, das Destillat wurde ausgeäthert und der Ätherextrakt fraktioniert. Hierbei wurde 2-Methyl-6-phenyl-pyridin vom Sdp. 275–282° in einer Ausbeute von 25–30% d. Th. erhalten. Das in alkoholischer Lösung dargestellte Pikrat der Base schmolz bei 127° (Lit.<sup>1)</sup> 135°).

4,252 mg Subst. gaben 8,47 mg CO<sub>2</sub> und 1,33 mg H<sub>2</sub>O

4,490 mg Subst. gaben 0,566 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 748 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 54,27 H 3,54 N 14,07%

Gef. „ 54,37 „ 3,50 „ 14,26%

6-Phenyl-picolinsäure (I)<sup>1)</sup>. 28 g 2-Methyl-6-phenyl-pyridin wurden mit 58 g Kaliumpermanganat in 1640 cm<sup>3</sup> Wasser bei 100° unter Rückfluss bis zur Entfärbung der Lösung gerührt. Es wurde vom Braunstein abfiltriert, dieser zweimal mit viel Wasser ausgekocht, alle Filtrate vereinigt und ausgeäthert. In den Äther gingen dabei 14 g nicht oxydierte Base, identifiziert durch das Pikrat vom Smp. 127°. Die wässrige Lösung wurde eingedampft, wobei eine blätterige farblose Masse zurückblieb. Deren Lösung in möglichst wenig Wasser wurde in der Kälte mit Schwefeldioxyd gesättigt, wobei sich 6-Phenyl-picolinsäure zuerst in Form ölgiger Tropfen abschied, die bald kristallin erstarrten. Durch Umkristallisieren aus Wasser-Alkohol 9:1 prächtige, farblose Nadeln vom Smp. 98–100° (Lit.<sup>1)</sup> 109°).

6-Phenyl-picolinsäure-methylester (II). 3,0 g Säure I wurden mit 35 cm<sup>3</sup> abs. Äther und dann in kleinen Portionen mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt, bis die gelbe Farbe des Diazomethans bestehen blieb. Die Säure löste sich dabei völlig klar. Nach mehrstündigem Stehen wurde eingedampft und das zurückbleibende dunkle Öl im Vakuum destilliert. Bei 198°/11 mm gingen 2,3 g Öl über, welches nach einiger Zeit kristallin erstarrte. Nach Destillation im Hochvakuum (Sdp. 131°/0,1 mm) und wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther schmolz der Ester bei 47°.

3,683 mg Subst. gaben 9,87 mg CO<sub>2</sub> und 1,77 mg H<sub>2</sub>O

5,370 mg Subst. gaben 0,315 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°; 753 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 73,22 H 5,20 N 6,57%

Gef. „ 73,13 „ 5,38 „ 6,66%

6-Phenyl-picolinsäure-amid (III). 0,8 g Ester II wurden mit 10 cm<sup>3</sup> 25-proz. Ammoniaklösung 15 Std. geschüttelt. Der entstandene flockige Niederschlag wurde aus Benzol-Alkohol umkristallisiert. Smp. 179°.

4,941 mg Subst. gaben 13,20 mg CO<sub>2</sub> und 2,22 mg H<sub>2</sub>O

4,380 mg Subst. gaben 0,535 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°; 753 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 72,71 H 5,09 N 14,13%

Gef. „ 72,91 „ 5,03 „ 13,87%

6-Phenyl-picolinsäure-methylamid (IV). 1,0 g II wurden mit 10 cm<sup>3</sup> 40-proz. Methylaminlösung geschüttelt. Nach 5 Min. begann ein farbloser Körper auszufallen; aus Benzol-Petroläther Smp. 129,5°.

5,025 mg Subst. gaben 13,57 mg CO<sub>2</sub> und 2,53 mg H<sub>2</sub>O

5,190 mg Subst. gaben 0,593 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°; 744 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 73,56 H 5,70 N 13,20%

Gef. „ 73,70 „ 5,63 „ 12,90%

<sup>1)</sup> Vgl. *M. Scholtz*, B. **28**, 1726 (1895).

6-Phenyl-picolinsäure-äthylamid (V) wurde wie das Methylamid dargestellt, unter Anwendung einer 33-proz. Äthylaminlösung. Aus Benzol-Petroläther Nadeln vom Smp. 84°.

4,995 mg Subst. gaben 13,59 mg CO<sub>2</sub> und 2,66 mg H<sub>2</sub>O

5,670 mg Subst. gaben 0,605 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 750 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 74,31 H 6,24 N 12,38%

Gef. „ 74,25 „ 5,96 „ 12,23%

6-Phenyl-picolinsäure-hydrazid (VI). Zu einer Lösung von 2 g Hydrazinhydrat in 3 cm<sup>3</sup> Alkohol fügte man bei 50° unter Rühren eine Lösung von 1,0 g II in 2 cm<sup>3</sup> Alkohol. Es fiel sofort eine farblose Masse aus. Aus Alkohol-Wasser Kristalle vom Smp. 136–138°.

3,590 mg Subst. gaben 0,623 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 740 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 19,71% Gef. N 19,42%

2-Styryl-4,6-dimethyl-pyridin. 67,2 cm<sup>3</sup> 2,4,6-Collidin vom Sdp. 62–62,5°/11 mm<sup>1</sup>), 54 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd und 4 g frisch geschmolzenes Zinkchlorid wurden 20 Std. am Rückfluss gekocht. Sodann wurden die überschüssigen Ausgangsmaterialien mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Man erhielt 33,5 g 2-Styryl-4,6-dimethylpyridin vom Sdp. 197–210°/14 mm.

4,6-Dimethyl-picolinsäure (VII). Zur Lösung von 30,6 g 2-Styryl-4,6-dimethyl-pyridin in 200 cm<sup>3</sup> Aceton wurde bei 5–8° unter gutem Rühren im Verlauf von 1 Std. eine Lösung von 62 g Kaliumpermanganat in 1400 cm<sup>3</sup> Aceton getropft. Es wurde vom Braunstein abfiltriert, der letztere mit 1 l Wasser ausgekocht, die Filtrate vereinigt und das Aceton samt der Hauptmenge des Wassers am Vakuum entfernt. Die konzentrierte Lösung wurde ausgeäthert, um Spuren eines unangenehm riechenden Öles zu entfernen, hierauf stark salpetersauer gemacht und von der ausgeschiedenen Benzoesäure abfiltriert. Zur Entfernung der restlichen Benzoesäure wurde das Filtrat noch zweimal ausgeäthert. Es wurden 97% d. Th. an Benzoesäure erhalten. Das Filtrat wurde mit NH<sub>3</sub> auf pH 6,5 gebracht und mit kalt gesättigter Kupferacetatlösung versetzt. Nach einigen Min. begann sich ein hellgrünes Kupfersalz abzuscheiden. Dieses wurde abgenutscht, mit viel kaltem Wasser gewaschen, in heissem Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom gebildeten Kupfersulfid abfiltriert, das Filtrat zur Trockene verdampft, der Rückstand mit abs. Alkohol aufgenommen und aus der alkoholischen Lösung die Säure mittels Petroläther gefällt. Ausbeute an roher 4,6-Dimethylpicolinsäure (VII) 5,2 g, Smp. 149–151°.

4,6-Dimethyl-picolinsäure-methylester (VIII). 4,5 g 4,6-Dimethyl-picolinsäure (VII) wurden mit einer ätherischen Diazomethanolösung behandelt, wobei sich die Säure unter heftiger Gasentwicklung fast vollständig auflöste. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein Öl, welches zweimal im Vakuum destilliert wurde. Sdp. 133–135°/15 mm.

4,834 mg Subst. gaben 0,370 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 740 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N Ber. N 8,48% Gef. N 8,62%

4,6-Dimethyl-picolinsäure-amid (IX). 0,4 g Methylester VIII wurden mit 10 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak vermischt. Nach mehrtägigem Stehen bei 0° waren prächtige Nadeln vom Smp. 113–114° ausgefallen.

4,385 mg Subst. gaben 10,34 mg CO<sub>2</sub> und 2,62 mg H<sub>2</sub>O

3,720 mg Subst. gaben 0,622 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 740 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 63,98 H 6,71 N 18,65%

Gef. „ 64,34 „ 6,69 „ 18,84%

4,6-Dimethyl-picolinsäure-methylamid (X). 0,4 g VIII wurden mit 10 cm<sup>3</sup> 40-proz. wässriger Methylaminlösung vermischt. Nach einigen Std. wurde die klare Reaktionslösung am Vakuum eingedampft, wobei ein Öl zurückblieb, welches auch in

<sup>1</sup>) Präparat von *The British Drug Houses Ltd.*

Kältemischung noch nicht erstarrte und deshalb wiederholt im Vakuum destilliert wurde. Sdp. 168—170°/16 mm, sehr gut wasserlöslich.

3,059 mg Subst. gaben 0,457 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°; 744 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 17,06% Gef. N 16,87%

4,6-Dimethyl-picolinsäure-äthylamid (XII) wurde entsprechend unter Verwendung einer 33-proz. wässrigen Äthylaminlösung dargestellt. Wasserlöslich und sehr hygroskopisch. Sdp. 160,5°/15 mm.

4,130 mg Subst. gaben 0,569 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°; 733 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 15,72% Gef. N 15,32%

4,6-Dimethyl-picolinsäure-hydrazid (XII). 0,5 g VIII wurden unter Rühren bei 80° in 4 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat eingetropft. Nach einigen Sek. war der Ester vollständig gelöst. Nach 24 Std. wurde das überschüssige Hydrazinhydrat am Vakuum bei 100° entfernt. Der ölige Rückstand erstarrte nach einiger Zeit zu einer farblosen Masse. Nach wiederholtem Umfällen aus Benzol-Petroläther Smp. 66—67°. Das Hydrazid konnte nicht in kristalliner Form erhalten werden. Es ist leicht löslich in Wasser.

4,421 mg Subst. gaben 9,37 mg CO<sub>2</sub> und 2,65 mg H<sub>2</sub>O

3,920 mg Subst. gaben 0,870 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 743 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 58,16 H 6,71 N 25,44%

Gef. „ 57,84 „ 6,71 „ 25,11%

2-Styryl-5-methyl-pyridin (XIV) und 2,4-Distyryl-pyridin (XV). 60 cm<sup>3</sup> 2,4/2,5-Lutidin (XIII), 195 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd und 140 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid wurden 5 Tage in einem Ölbad von 185° erhitzt. Dann wurde mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert und der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert. In der Vorlage war keine Spur von Lutidin nachweisbar. Der bräunliche, teigige Rückstand wurde getrocknet und mehrere Std. mit 500 cm<sup>3</sup> Petroläther gekocht. Das Unlösliche bestand aus fast reinem 2,4-Distyryl-pyridin (XV) vom Smp. 167°; nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aceton Smp. 171—172° (Lit.<sup>1)</sup> 172—173°).

3,900 mg Subst. gaben 0,167 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 737 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N Ber. N 4,94% Gef. N 4,82%

Der Petroläther-Extrakt wurde mit aktiviertem Aluminiumoxyd aufgehellt, der Petroläther abdestilliert und das zurückbleibende dunkle Öl im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion (23,6 g) ging bei 192—199°/14 mm als viskoses, gelbes Öl über, welches erst nach mehreren Tagen kristallinisch erstarrte. Nach Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Ligroin erhielt man 2-Styryl-5-methyl-pyridin (XIV) in stark glänzenden, farblosen Blättchen vom Smp. 67—68°.

3,736 mg Subst. gaben 11,80 mg CO<sub>2</sub> und 2,14 mg H<sub>2</sub>O

4,710 mg Subst. gaben 0,287 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 744 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N Ber. C 86,11 H 6,71 N 7,17%

Gef. „ 86,20 „ 6,41 „ 6,94%

*Pikrat.* Aus Alkohol glänzende gelbe Blättchen vom Smp. 208—209°.

5,151 mg Subst. gaben 10,69 mg CO<sub>2</sub> und 1,83 mg H<sub>2</sub>O

3,900 mg Subst. gaben 0,465 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°; 745 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 56,60 H 3,80 N 13,20%

Gef. „ 56,63 „ 3,97 „ 13,39%

*Jodmethylat.* Aus Alkohol gelbe Blättchen vom Smp. 231,5°.

4,710 mg Subst. gaben 0,161 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 738 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NJ Ber. N 4,15% Gef. N 3,82%

<sup>1)</sup> F. Bachér, l. c.

*Quecksilberchlorid-Verbindung.* Aus Wasser-Aceton feines, farbloses Kristallpulver vom Smp. 195–196°.

5,070 mg Subst. gaben 0,143 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°; 732 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NCl<sub>2</sub>Hg Ber. N 3,00% Gef. N 3,10%

2-(1',2'-Dibrom-2'-phenyl-äthyl)-5-methyl-pyridin (XVI) wurde erhalten durch Zutropfen einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff zur Lösung von 2-Styryl-5-methyl-pyridin (XIV) in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°<sup>1)</sup>. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton gelbliches Pulver vom Smp. 141–143° (Zers.).

5,050 mg Subst. gaben 0,167 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 738 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NBr<sub>2</sub> Ber. N 3,94% Gef. N 3,69%

Isocinchomeronsäure (Pyridin-2,5-dicarbonsäure) (XVII). Zu 3,9 g 2-Styryl-5-methyl-pyridin (XIV), vermischt mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser, wurden innert 45 Min. 14,8 g Kaliumpermanganat in 250 cm<sup>3</sup> Wasser unter Rühren zutropft, anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei Dampfbadtemperatur. Nach beendigter Reaktion wurde vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat am Vakuum auf ca. 50 cm<sup>3</sup> eingedampft, mit Salpetersäure auf pH 5–6 gebracht und mit konzentrierter Bleiacetatlösung versetzt. Das ausgefallene farblose Bleisalz wurde abgenutscht, mit Wasser und Alkohol gewaschen, mit 12 cm<sup>3</sup> konz. Salpetersäure versetzt, in der Wärme mit H<sub>2</sub>S behandelt, mit Eis gekühlt und vom Bleisulfid und der mit ausgefallenen Benzoesäure abfiltriert. Das Filtrat wurde durch zweimaliges Ausäthern von der restlichen Benzoesäure befreit, zur Trockene verdampft und der Rückstand, das Nitrat der Isocinchomeronsäure, mit wenig Wasser aufgenommen. Bei Zusatz von mehr Wasser fiel die freie Isocinchomeronsäure kristallin aus. Roh-Smp. 240,5–241,5° (Lit.<sup>2)</sup> 249–249,5°).

Isocinchomeronsäure-dimethylester. 0,2 g Isocinchomeronsäure (XVII) wurden mit ätherischer Diazomethanolösung behandelt, wobei die Säure unter heftiger Gasentwicklung in Lösung ging. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein fester bräunlicher Rückstand, der bei 159–160° schmolz (Lit.<sup>2)</sup> 162,5–163,5°). Smp. des Dimethylesters der isomeren 2,4-Dicarbonsäure 58°<sup>3)</sup>.

Isocinchomeronsäure-diamid. Zum rohen Dimethylester fügte man konz. Ammoniak im Überschuss. Die heiss filtrierte Reaktionslösung schied beim Erkalten einen sehr fein kristallinen farblosen Körper vom Smp. 319–321° ab (Lit.<sup>4)</sup> 310°; Smp. des Diamids der 2,4-Dicarbonsäure 254–255°<sup>3)</sup>).

2,240 mg Subst. gaben 0,513 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°; 742 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 25,45% Gef. N 25,61%

5-Methyl-picolinsäure (XVIII). Zu 23,8 g 2-Styryl-5-methyl-pyridin (XIV), gelöst in 30 cm<sup>3</sup> Aceton, wurden unter Rühren 51,4 g Kaliumpermanganat in 650 cm<sup>3</sup> Wasser zutropft. Nach 90 Min. war das Permanganat verbraucht. Es wurde vom Braunstein abfiltriert, dieser mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser ausgekocht, den vereinigten Filtraten die Benzoesäure durch dreimaliges Ausäthern bei pH 1–2 entzogen (erhaltene Benzoesäure 97%), auf ein kleines Volumen eingeeengt, mit Ammoniak auf pH 6,5 gebracht und kalt gesättigte Kupferacetatlösung zugesetzt. Nach mehreren Tagen war ein tief blau-violettes Kupfersalz ausgefallen. Dieses beginnt sich erst über 290° langsam zu zersetzen. Zur Analyse wurde mehrere Std. am Vakuum bei 100° getrocknet.

6,571 mg Subst. gaben 0,495 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 742 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cu Ber. N 8,34% Gef. N 8,54%

Das Kupfersalz wurde in heisser wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das entstandene Kupfersulfid durch mehrstündiges Kochen mit Filtrier-

<sup>1)</sup> Bei Verwendung eines Brom-Überschusses entstehen nicht weiter untersuchte Nebenprodukte.

<sup>2)</sup> G. Black, E. Depp & B. B. Corson, J. Org. Chem. **14**, 14 (1949).

<sup>3)</sup> H. Meyer & H. Troppsch, M. **35**, 193 (1914).

<sup>4)</sup> H. Meyer & F. Staffen, M. **34**, 517 (1913).

papierschnitzeln in filtrierbare Form gebracht. Das Filtrat wurde am Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand mit abs. Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug ebenfalls zur Trockne verdampft, wobei nicht ganz farblose, glänzende Kriställchen vom Smp. 157° erhalten wurden. Nach Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol schmolz die 5-Methyl-picolinsäure bei 163–164°<sup>1)</sup>.

4,489 mg Subst. gaben 10,11 mg CO<sub>2</sub> und 2,15 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 61,31 H 5,15% Gef. C 61,45 H 5,36%

β-Picolin (XIX) aus 5-Methyl-picolinsäure (XVIII). Beim Erhitzen der Säure XVIII über ihren Smp. entwickelte sich stürmisch CO<sub>2</sub>. Nach beendigter Gasentwicklung wurde alkoholische Pikrinsäurelösung zugesetzt, wobei sich sofort ein gelbes Pikrat vom Roh-Smp. 144–146° abschied. Aus Alkohol lange Nadeln vom Smp. 146–148° (Lit.<sup>2)</sup> 149–150°).

4,501 mg Subst. gaben 7,418 mg CO<sub>2</sub> und 1,229 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 44,73 H 3,13% Gef. C 44,98 H 3,06%

5-Methyl-picolinsäure-äthylester (XX) wurde dargestellt durch sechsständiges Erhitzen der Säure mit abs. Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Dampfbad. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, unter Kühlung mit konz. NaOH neutralisiert und sofort wiederholt ausgeäthert. Destillation des Ätherrückstands im Vakuum ergab den Ester XX als schwach gelbliches, gut wasserlösliches Öl vom Sdp. 123–124°/15 mm.

5-Methyl-picolinsäure-amid (XXI). Die Mischung von 0,5 g Äthylester XX mit 10 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak wurde mehrere Std. bei 0° stehengelassen. Das so in weissen Nadeln erhaltene Amid schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 179°.

4,262 mg Subst. gaben 9,677 mg CO<sub>2</sub> und 2,264 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 61,75 H 5,92% Gef. C 61,96 H 5,94%

5-Methyl-picolinsäure-hydrazid (XXII). 0,4 g XX in 8 cm<sup>3</sup> Alkohol wurden mit 1 cm<sup>3</sup> Hydrazinhydrat 30 Min. auf 80° erwärmt. Dann wurden das überschüssige Hydrazinhydrat und der Alkohol am Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde im Kragenkölbchen bei 140° Ölbadtemperatur und 15 mm destilliert, wobei das Hydrazid als hochviskoses Öl erhalten wurde, welches in Wasser gut, in Äther sehr wenig löslich ist.

4,917 mg Subst. gaben 9,976 mg CO<sub>2</sub> und 2,682 mg H<sub>2</sub>O

3,881 mg Subst. gaben 0,960 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 732 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 55,61 H 6,00 N 27,80%

Gef. „ 55,37 „ 6,10 „ 27,57%

Die Analysen verdanken wir den mikroanalytischen Laboratorien der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel) und der Organisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel (H. Thommen).

#### SUMMARY.

The synthesis of amides, substituted amides and hydrazides of 6-phenyl-, 4,6-dimethyl- and 5-methyl-picolinic acid is described.

5-Methyl-picolinic acid was obtained from commercial 2,4-2,5-lutidine by condensation with benzaldehyde, separation of the 2,4-di-styryl- and 2-styryl-5-methyl-pyridine and oxidation of the latter with KMnO<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> N. H. Cantwell & E. V. Brown, l. c., geben 153° an.

<sup>2)</sup> P. Schwarz, B. **24**, 1678 (1891); G. T. Morgan & F. H. Burstall, Soc. **1932**, 20. α-Picolin-pikrat Smp. 167°. γ-Picolin-pikrat Smp. 165°. J. P. Wibaut & H. Boer, R. **68**, 72 (1949).

Chemical reaction scheme showing the synthesis of various N-alkyl-1-methyl-2-phenyl-1H-imidazoles (II-VI) from 1-methyl-2-phenyl-1H-imidazole (I). The scheme includes reactions with various alcohols, acids, and amines to form products II through XVI. Structures II-VI are shown with their respective R groups defined in the legend below.

Legend for R groups:

- XII R = H
- XIII R = NH<sub>2</sub>
- XIV R = CH<sub>3</sub>
- XV R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- XVI R =
- VI R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- VII R' =
- VIII R' =
- IX R' =
- X R' = NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

<sup>2)</sup> *O. Döbner & W. von Miller*, B. **17**, 1711 (1884).

Kaliumpermanganat neben anderen Produkten in 41-proz. Ausbeute erhalten. Bei unseren Versuchen gingen wir ebenfalls von 5,6-Benzochinaldin aus, dessen Synthese wir verbessern konnten, und kondensierten es mit Benzaldehyd zu dem noch nicht beschriebenen 2-Styryl-5,6-benzochinolin (III), welches wir durch seine Quecksilberchloridverbindung und durch sein Dibromid IV charakterisierten. Oxydation der Styrylverbindung III mit Permanganat in Aceton ergab die Säure I in 85-proz. Ausbeute. *F. Seitz*<sup>1)</sup> konnte für diese Säure keine stimmenden Analysenwerte erhalten, sondern musste ihre Zusammensetzung aus dem schwer löslichen Natriumsalz ermitteln. Dies hat seinen Grund wohl darin, dass, wie wir fanden, die Säure  $\frac{1}{2}$  Mol Kristallwasser enthält<sup>2)</sup>. Decarboxylierung der Säure ergab 5,6-Benzochinolin (V), dessen Pikrat mit dem von authentischem 5,6-Benzochinolin<sup>3)</sup> keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Aus der Säure I stellten wir durch Erhitzen mit den entsprechenden Aminen das Anilid VI, o-Toluidid VII, p-Toluidid VIII,  $\alpha$ -Naphthylamid IX und Phenylhydrazid X dar. Über den mit Diazomethan dargestellten Methylester XI gewannen wir das Amid XII, Hydrazid XIII, Methylanid XIV, Benzylanid XV und Cyclohexylanid XVI.

Über die Komplexbeständigkeitskonstanten und die biologischen Eigenschaften der Verbindungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

### Experimenteller Teil<sup>4)</sup>.

5,6-Benzochinaldin (II). Während wir nach dem von *O. Döbner & W. v. Miller*<sup>5)</sup> beschriebenen Verfahren ein dunkles, unreines Produkt erhielten, das bei der Fraktionierung im Vakuum nur wenig II lieferte<sup>6)</sup>, erhielten wir eine Ausbeute von 70% nach folgendem Verfahren: 100 g  $\beta$ -Naphthylamin wurden unter Rühren in 170 cm<sup>3</sup> rohe konz. HCl eingetragen. Unter Erhitzen auf dem Dampfbad wurden nun 105 cm<sup>3</sup> Paraldehyd unter starkem Rühren langsam zugetropft, wobei die Reaktion durch zeitweises Entfernen des Dampfbades gemässigt werden musste. Sodann wurde noch 7 Std. bei Dampfbadtemperatur weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde heiss in 500 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen und mit Eis gekühlt, wobei sich allmählich das Hydrochlorid von II als bräunliches Kristallpulver abschied. Nach 24stündigem Stehen bei 0° wurde abgesaugt und mehrmals mit kalter HCl (1:1) gewaschen. Aus dem rohen Hydrochlorid (110 g = 91%) wurden durch Zersetzung mit 200 cm<sup>3</sup> 10-proz. NaOH 95 g (70% bezogen auf  $\beta$ -Naphthylamin) der Base II erhalten. Diese wurde über ihr schwerlösliches Pikrat gereinigt und dann im Vakuum destilliert: Sdp. 240,5°/11 mm. Das gelbe, ölige Destillat erstarrte nach einigen Tagen zu einer hellgelben, harten Masse, die nach Umkristallisieren aus Lignoïn bei 82° schmolz<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> B. **22**, 254 (1889).

<sup>2)</sup> Dies ist auch bei einigen anderen Pyridin- $\alpha$ -carbonsäuren der Fall, vgl. z. B. *S. Altar*, A. **237**, 183 (1887); *W. Sedgwick & J. N. Collie*, Soc. **67**, 401 (1895).

<sup>3)</sup> *C. A. Knüppel*, B. **29**, 708 (1896).

<sup>4)</sup> Alle Smp. und Sdp. sind korrigiert.

<sup>5)</sup> B. **17**, 1711 (1884).

<sup>6)</sup> Vgl. jedoch *F. Seitz*, B. **22**, 254 (1889).

<sup>7)</sup> In Übereinstimmung mit den Angaben von *O. Döbner & W. v. Miller*, l. c.; *F. Seitz*, l. c.

2-Styryl-5,6-benzochinolin (III). 20 g II wurden mit 11 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd und ca. 0,4 g frisch geschmolzenem ZnCl<sub>2</sub> 2 Std. auf 165° erhitzt. Das gelbe, feste Reaktionsprodukt wurde mit viel Aceton extrahiert und der Extrakt stark eingeeengt, wobei 25 g (89%) der fast reinen Styrylverbindung III auskristallisierten. Das Produkt ist in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und kaltem Aceton sehr schwer, in kochendem Aceton mässig und in CS<sub>2</sub> gut löslich. Aus Aceton glänzende gelbe Blättchen vom Smp. 173–174°.

4,071 mg Subst. gaben 13,36 mg CO<sub>2</sub> und 1,94 mg H<sub>2</sub>O

5,060 mg Subst. gaben 0,226 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°; 736 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N Ber. C 89,65 H 5,37 N 4,98%

Gef. „ 89,56 „ 5,33 „ 4,99%

Quecksilberchloridverbindung von III. Zur Lösung von III in Alkohol-konz. HCl (15:1) setzten wir kaltgesättigte wässrige HgCl<sub>2</sub>-Lösung, worauf die HgCl<sub>2</sub>-Verbindung ausfiel. Aus heisser, sehr verdünnter HCl feine gelbe Nadelchen vom Smp. 233–235°. Beim Erhitzen im Hochvakuum zersetzt sich die Substanz. Zur Analyse trockneten wir deshalb 6 Std. bei 18°/11 mm.

5,332 mg Subst. gaben 3,439 mg AgCl

(C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, 2 HCl Ber. Cl 15,63% Gef. Cl 15,96%

2-[(1',2'-Dibrom-2'-phenyl)-äthyl]-5,6-benzochinolin (IV). Zur gesättigten Lösung von III in CS<sub>2</sub> tropften wir bei 20° eine 5-proz. Lösung von Brom in CCl<sub>4</sub>, bis diese nicht mehr entfärbt wurde, verdampften zur Trockne und kristallisierten den gelben Rückstand aus CS<sub>2</sub>-Aceton um. Farblose kurze Stäbchen vom Smp. 204°.

4,255 mg Subst. verbrauchten 2,72 cm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub> (f = 0,568)

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>NBr<sub>2</sub> Ber. Br 36,23% Gef. Br 36,31%

5,6-Benzochinaldinsäure (I). 14,5 g Styrylverbindung III, in 350 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Aceton suspendiert<sup>1)</sup>, wurden unter gutem Rühren bei 25° während 2 Std. in kleinen Portionen mit der Lösung von 23 g KMnO<sub>4</sub> (10% Überschuss) in 650 cm<sup>3</sup> Aceton + 50 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Anschliessend wurde noch 1 Std. bei 40° gerührt, die nun entfärbte Lösung vom entstandenen Braunstein abfiltriert, letzterer mit 1 l Wasser ausgekocht, alle Filtrate vereinigt, am Vakuum auf ca. 400 cm<sup>3</sup> eingedampft und zur 50° warmen Lösung 20 cm<sup>3</sup> konz. HNO<sub>3</sub> zugesetzt (pH < 2), wobei die Säure I als feiner gelber Niederschlag ausfiel. Roh-Smp. 181°, Ausbeute 85%. Aus Alkohol farblose Prismen vom Smp. 188° (Gasentwicklung<sup>2)</sup>). Die Substanz enthält ½ Mol Kristallwasser.

5,769 mg Subst. gaben 15,30 mg CO<sub>2</sub> und 2,18 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 75,32 H 4,06%

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, ½ H<sub>2</sub>O Ber. „ 72,40 „ 4,34% Gef. C 72,38 H 4,23%

5,6-Benzochinolin (V) aus 5,6-Benzochinaldinsäure (I). Die Säure I wurde ½ Std. auf 190° erhitzt, der Rückstand in Alkohol gelöst und alkoholische Pikrinsäurelösung zugesetzt, wobei sich sofort das Pikrat von V in goldgelben Nadeln abschied. Smp. 251–252°.

4,760 mg Subst. gaben 0,580 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 736 mm)

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 13,72% Gef. N 13,56%

Derivate der 5,6-Benzochinaldinsäure. Anilid VI: Die Säure I wurde mit überschüssigem Anilin 2 Std. auf 165° erhitzt. Aus Alkohol feine verfilzte Nadeln vom Smp. 201°.

4,278 mg Subst. gaben 0,356 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 740 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 9,39% Gef. N 9,41%

<sup>1)</sup> Ein Versuch in rein wässriger Suspension bei 40–45° ergab keine Spur der Säure I.

<sup>2)</sup> F. Seitz, B. **22**, 254 (1889), gibt 187° an.

*o*-Toluidid VII: I mit überschüssigem *o*-Toluidin 1 Std. auf 175° erhitzt; aus Alkohol Nadeln vom Smp. 182°.

4,243 mg Subst. gaben 0,338 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 738 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 8,97% Gef. N 8,95%

*p*-Toluidid VIII: I mit überschüssigem *p*-Toluidin 1½ Std. auf 165° erhitzt; aus Alkohol prächtige, bis 1 cm lange Nadeln vom Smp. 185°.

4,375 mg Subst. gaben 0,339 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 743 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 8,97% Gef. N 8,77%

$\alpha$ -Naphthylamid IX: I mit überschüssigem  $\alpha$ -Naphthylamin 45 Min. auf 170° erhitzt; aus Alkohol-Aceton kurze Prismen vom Smp. 187°.

3,958 mg Subst. gaben 0,279 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°; 730 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 8,04% Gef. N 7,89%

Phenylhydrazid X: 0,5 g I mit 1 cm<sup>3</sup> Phenylhydrazin 20 Min. auf 170° erhitzt; das gelbe Reaktionsprodukt mit verd. Ammoniak, Alkohol und Aceton ausgekocht; aus Alkohol-Aceton (ca. 3:1) Nadeln vom Smp. 236°.

2,706 mg Subst. gaben 0,320 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 735 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 13,41% Gef. N 13,14%

Methylester XI: 6,7 g I mit ätherischer Diazomethanolösung im Überschuss versetzt, wobei unter lebhafter Gasentwicklung der grösste Teil der Säure in Lösung ging. Die filtrierte Lösung gab beim Verdampfen zur Trockne 3,9 g (55%) kristallinen Ester XI. Aus Benzol-Petroläther farblose Prismen vom Smp. 109,5°.

4,036 mg Subst. gaben 11,173 mg CO<sub>2</sub> und 1,589 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 75,93 H 4,67% Gef. C 75,55 H 4,41%

Amid XII: Der Ester XI wurde mit einer Mischung von Methanol und konz. NH<sub>3</sub> (ca. 2:1) 40 Std. geschüttelt. Die ausgefallene farblose Masse ist in Alkohol und Aceton ziemlich schwer löslich. Aus Aceton Nadeln vom Smp. 242°.

4,060 mg Subst. gaben 0,447 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°; 749 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 12,61% Gef. N 12,51%

Hydrazid XIII: Zur methanolischen Lösung von XI setzten wir bei -20° eine Mischung von Hydrazinhydrat und Methanol (Hydrazinhydrat in grossem Überschuss, um die Bildung eines Diacylhydrazins zu verhindern). Nach wenigen Sek. begann das Produkt zu kristallisieren. Aus Alkohol Nadeln vom Smp. 218°.

4,790 mg Subst. gaben 0,748 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 735 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 17,71% Gef. N 17,36%

Methylamid XIV: Methanolische Lösungen von XI und von Methylamin wurden vermischt und 4 Std. geschüttelt. Das Methylamid fiel als farblose Masse aus. Aus Ligroin-Alkohol mikroskopische Prismen vom Smp. 133°.

4,269 mg Subst. gaben 11,903 mg CO<sub>2</sub> und 1,982 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 76,25 H 5,12% Gef. C 76,09 H 5,20%

Benzylamid XV: XI wurde mit überschüssigem Benzylamin in Methanol 18 Std. auf dem Dampfbad am Rückfluss gekocht. Hierauf wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, wobei eine milchige Trübung entstand. Sodann wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei die Trübung verschwand, und der Äther auf ca. 10 cm<sup>3</sup> eingedampft. Bei Zusatz von 20 cm<sup>3</sup> Ligroin kristallisierte das Benzylamid in prächtigen goldgelben Platten vom Smp. 164°.

4,495 mg Subst. gaben 0,352 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 742 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 8,97% Gef. N 8,85%

Cyclohexylamid XVI: XI wurde mit überschüssigem Cyclohexylamin in Methanol 20 Std. auf dem Dampfbad am Rückfluss gekocht. Sodann setzten wir 4 Volumina Wasser zu und ätherten zweimal aus, wobei die zuerst entstandene Trübung wieder verschwand.

Den Ätherrückstand kristallisierten wir aus Alkohol-Ligroin um. Farblose Nadeln vom Smp. 160°.

4,690 mg Subst. gaben 0,387 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°; 738 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> Ber. N 9,21% Gef. N 9,21%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel), z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der Organisch-chemischen Anstalt (E. Thommen).

#### SUMMARY.

2-Carboxy-5,6-benzoquinoline and some derivatives were synthesized.

---

## Curriculum vitae

Ich, *Marc Häring*, wurde am 4. Dezember 1928 in Aarau geboren als Sohn des Albert Häring, Techniker, von Arisdorf (Baselland), und der Frieda Häring, geb. Sinniger.

Nach 4 Jahren Bezirksschule trat ich im Frühjahr 1944 in die Oberrealschule Aarau ein, an welcher ich im Herbst 1947 die Maturität (Typ C) bestand.

Zu Beginn des Wintersemesters 1947/48 immatrikulierte ich mich an der Universität Zürich für das Studium der Chemie.

Nach zwei Semestern zog ich nach Basel und setzte an der hiesigen Universität das begonnene Studium fort.

Im Sommersemester 1949 bestand ich bei Herrn Prof. Erlenmeyer das Vorexamen in anorganischer Chemie. Vom Wintersemester 1949/50 an beschäftigte ich mich mit organisch-chemischen Arbeiten unter Leitung von Herrn Prof. T. Reichstein. Im Sommersemester 1952 bestand ich das Vorexamen in organischer Chemie.

Neben dem Chemiestudium widmete ich mich der Ausbildung zum Mittellehrer, indem ich neben Chemie als Hauptfach und physikalischer Chemie, Botanik, Zoologie als Nebenfächern Vorlesungen und Kurse in Mathematik, Physik und Psychologie/Pädagogik besuchte.

Im November 1952 bestand ich – nach Absolvierung eines zweimonatigen Lehrvikariats an der Bezirksschule Rheinfelden (Aargau) – in Aarau das aargauische Mittellehrerexamen in den Fächern Mathematik, Biologie und Chemie.

Die Nebenfachexamina in physikalischer Chemie, Botanik und Zoologie bestand ich im November 1950, November 1953 und Juli 1954.

Im Herbst 1952 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer mit der vorliegenden Dissertation.

Für das Jahr 1954 wurde mir ein Stipendium der Camille- und Henry-Dreyfus-Stiftung bewilligt.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

an der Universität Zürich: Fueter, Karrer, Meyer, Schwarzenbach;

an der Universität Basel: Brenner, Buchner, Bühler, Erlenmeyer, Geiger-Huber, Grob, Huber, Jaspers, W. Kuhn, Kunz, Mohler, Ostrowski, Portmann, Probst, Reichstein, Salin, Schlittler, Speiser, Weber, Wizinger.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, danke ich für seine Ratschläge und für das grosse Wohlwollen, das er mir stets entgegengebracht hat.



